

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(Publication number : 63-115850

(43)Date of publication of application : 20.05.1988

(51)Int.Cl.

C07C 93/193

C07C 89/00

(21)Application number : 61-258393

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 31.10.1986

(72)Inventor : MURANAKA HIDEKAZU

YAMAUCHI ATSURO

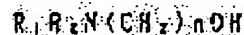
ITOI AKIRA

(54) PRODUCTION OF ALKYLAMINOALKYL ESTER OF ACRYLIC ACID OR METHACRYLIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled compound, by reacting acrylic or methacrylic acid methyl ester with an alkylamino alcohol under the addition of the acrylic or methacrylic acid methyl ester to the reaction system.

CONSTITUTION: The objective compound can be produced by heating and stirring a liquid mixture of acrylic or methacrylic acid methyl ester and an alkylamino alcohol of formula (R1 is H or 1W6C alkyl; R2 is 1W6C alkyl; n is 2W6) at 50W120° C while adding additional acrylic or methacrylic acid methyl ester to the mixture to effect the ester interchange reaction of the reactants. The rate of reaction is fast at the initial stage, the conversion is increased at the latter stage, the side-reactions are suppressed and the objective compound can be obtained in high purity and yield. The obtained compound is useful as a dyeability modifier for fibers, antistatic agent for plastics, etc., and the polymer of the monomer is useful as a paper strengthening agent, coating resin, polymer flocculant, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-115850

⑥ Int. Cl.⁴
C 07 C 93/193
89/00

識別記号 庁内整理番号
7162-4H

④ 公開 昭和63年(1988)5月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑤ 発明の名称 アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルアミノアルキルエステルの製造方法

② 特 願 昭61-258393

② 出 願 昭61(1986)10月31日

⑦ 発 明 者 村 中 英 一 千葉県茂原市六ツ野2785-1
⑦ 発 明 者 山 内 淳 良 神奈川県中郡二宮町百合ヶ丘3-25-7
⑦ 発 明 者 井 樋 明 千葉県茂原市高師226-1
⑧ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

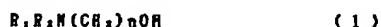
明 細 書

1. 発明の名称

アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルアミノアルキルエステルの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) アクリル酸又はメタクリル酸のメチルエステルと一般式 (1)



(式中、 R_1 は水素又は炭素数 1~6 のアルキル基、 R_2 は炭素数 1~6 のアルキル基、 n は 2~6 の整数を示す) で表されるアルキルアミノアルコールとのエステル交換反応により、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルアミノアルキルエステルを製造するに際して、アクリル酸又はメタクリル酸のメチルエステルを反応系へ添加しながら反応させることを特徴とするアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルアミノアルキルエステルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルアミノアルキルエステルの製造方法に関する。

アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルアミノアルキルエステルは、分子内にアミノ基を有しているため、繊維の染色性改質剤、プラスチックの静電防止剤等として、またこれらのモノマーを重合、共重合させたポリマーは、紙力増強剤、トナーバインダー、紫外線硬化印刷用材料、塗料用樹脂、高分子殺菌剤及びイオン交換樹脂等として有用である。

(従来の技術)

既に、アクリル酸又はメタクリル酸のメチルエステルとアルキルアミノアルコールとのエステル交換反応によりアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルアミノアルキルエステルの製造方法は公知である。

(発明が解決しようとする問題点)

アクリル酸又はメタクリル酸のメチルエステルとアルキルアミノアルコールとのエステル交換反

応は、平衡反応である。目的物を高収率に得るためには、通常、副生するメタノールを反応系外へ除去したり、原料であるアクリル酸又はメタクリル酸のメチルエステルをアルキルアミノアルコールに対して過剰に仕込む等の操作が必要となる。

アクリル酸又はメタクリル酸のメチルエステルの過剰率は、通常、アルキルアミノアルコール1モルに対して1.5~10モルの範囲である。しかし、アクリル酸又はメタクリル酸のメチルエステルとアルキルアミノアルコールとのモル比が高くなると、それだけ反応器の容積が大きくなり、容積効率が悪くなるのに加えて、反応の初期速度が遅くするという欠点がある。

逆にモル比を下げると反応の初期速度は速くなるものの、反応後半では反応が進み難くなり、又反応温度が高くなることから、副生成物の生成量が多くなるという欠点がある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、このような問題点に対して検討を重ねた結果、原料であるアクリル酸又はメタク

リル酸のメチルエステル反応系に経時的に添加することによって、反応の初期速度を速くし反応後半での反応率を高め、なおかつ反応副生成物の生成を抑えられることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明はアクリル酸又はメタクリル酸のメチルエステルと一般式(1)

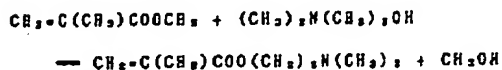


(式中、 R_1 は水素又は炭素数1~6のアルキル基、 R_2 は炭素数1~6のアルキル基、 n は2~6の整数を示す)で表されるアルキルアミノアルコールとのエステル交換反応により、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルアミノアルキルエステルを製造するに際して、アクリル酸又はメタクリル酸のメチルエステルを反応系へ添加しながら反応させることを特徴とするアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルアミノアルキルエステルの製造方法である。

以下、本発明の方法を詳細に説明する。

本発明の方法は、アクリル酸又はメタクリル酸のメチルエステルとアルキルアミノアルコールとの混合液に、更にアクリル酸又はメタクリル酸のメチルエステルを添加しながら、加熱、攪拌し、反応を進め、目的のアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルアミノアルキルエステルを製造するのである。

例えば、メタクリル酸メチルとジメチルアミノエタノールとを原料として、メタクリル酸ジメチルアミノエチルエステルを製造する場合、本エステル交換反応は次式で示される。



このエステル交換反応に対して、次のような反応速度式が成り立つ。

$$-dC_{MH}/dt = k_1 C_{MH} C_{DMAB} - k_2 C_{MH} C_{DMH} \\ \text{ここで } C \text{ はモル分率であり、添字の MH はメタ}$$

クリル酸メチル、DMABはジメチルアミノエタノール、DMはメタクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、DMHはメタノールを表し、 k_1 、 k_2 は速度定数である。

式によれば、この反応の初期速度を最大とする C_{MH}/C_{DMAB} 比は1であり、メタクリル酸メチルとジメチルアミノエタノールとのモル比が1の場合が最も初期速度が速い。

実際にこの系で初期速度を測定すると、メタクリル酸メチルとジメチルアミノエタノールとのモル比が1の時が最大となり、モル比が3になると初期速度はモル比1の場合の半分以下となる。

アクリル酸又はメタクリル酸のメチルエステルとアルキルアミノアルコールとのエステル交換反応において、反応の初期と後期とを比較すると、初期はアクリル酸又はメタクリル酸のメチルエステルとアルキルアミノアルコールとのモル比が1に近い程反応は速く、逆に後期は平衡反応であることからモル比が大きい程反応は遅くなる。

このような相反する問題に対して原料であるア

クリル酸又はメタクリル酸のメチルエステルを反応系に添加する方法は、反応の初期速度を十分に保ちつつ後半での反応速度も落ちず、なおかつ反応副生成物の量を抑えることが可能である。

本発明の方法でのアクリル酸又はメタクリル酸のメチルエステルの添加量は、少なれば効果がなく、また多すぎると必要とする反応容積が大きくなることから、最終反応液の量に対して20~70%、好ましくは25~50%の範囲である。

アクリル酸又はメタクリル酸のメチルエステルの使用量は、アルキルアミノアルコール1モルに対して、1.5~10モル、好ましくは2~5モルである。

アクリル酸又はメタクリル酸のメチルエステルの添加時間は、反応時間に等しく、使用する原料の量、圧力、温度、触媒等により変わるが、通常3.5~7時間である。

本発明の方法に用いられるアルキルアミノアルコールとしては、例えば、メチルアミノエタノール、エチルアミノエタノール、n-ブチルアミノエ

タノール、iso-ブチルアミノエタノール、t-ブチルアミノエタノール、ジメチルアミノエタノール、メチルエチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、ジ-n-プロピルアミノエタノール、ジ-n-ブチルアミノエタノール等を挙げることができる。

本発明の方法に用いられる触媒としては、公知のものであればどれでもかまわない。例えば、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム又は炭酸セシウム等のアルカリ金属炭酸塩であり、この場合の触媒の使用量はアクリル酸又はメタクリル酸のメチルエステルとアルキルアミノアルコールの総量に対して0.01~2重量%の範囲であり、より好ましくは0.02~1.0重量%の範囲である。

エステル交換反応は常圧下でも実施できるが、通常、反応圧力は重合等の副反応を抑制するために減圧下、好ましくは100~760 mmHgの範囲である。

反応温度は、その圧力における反応系の沸点により定まり、反応速度が十分に大きく、しかも重

合が十分抑制できる50~120℃の範囲が好ましい。

目的物を高収率で得るためには、副生するメタノールを反応系外へ除去することが望ましい。具体的には未反応のアクリル酸又はメタクリル酸のメチルエステルとの共沸蒸留により系外へ留去することができる。

反応に際しては、通常、重合防止のため重合禁止剤を添加する。重合禁止剤としては、不飽和エステルに対する周知の重合禁止剤、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン等を使用する。その添加量は好ましくは反応液に対して0.05~2重量%の範囲である。

反応終了後、反応液を減圧下に、まず未反応のアクリル酸又はメタクリル酸のメチルエステルを留去せしめて、目的物であるアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルアミノアルキルエステルを得る。目的物は蒸留等により精製する。

(作用及び発明の効果)

本発明の方法によれば、同量のアクリル酸又は

メタクリル酸のメチルエステルを反応開始時に一括仕込む場合と比較して、反応を速やかに進行させることが可能である。

また、同じ仕込量の場合と比較すると、反応副生成物が少なく、高純度のアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルアミノエステルを高収率で製造することができる。

(実施例)

以下、実施例により本発明の方法を具体的に説明する。

実施例-1

攪拌機、温度計及び分留塔を備えた内容積1ℓのフラスコにジメチルアミノエタノール133.7g(1.5モル)、メタクリル酸メチル225.2g(2.25モル)、重合禁止剤としてフェノチアジン0.7gを仕込み、反応圧力400 mmHgで攪拌しながら加熱した。還流が始まったところで、触媒としてメタノールに溶解した炭酸カリウムをマイクロチューブポンプを用いて反応系に連続的に添加した。同時にメタクリル酸メチルを反応系に添加した。添加

速度及び添加時間は、それぞれ炭酸カリウムが
 0.4g/時間で2.7時間、メタクリル酸メチル
 が25.0g/時間で3時間添加であった。添加及び
 発生したメタノールは、分留塔の塔頂温度を48～
 51℃に維持して、還流比0.5～5でメタノール・
 メタクリル酸メチル共沸物として留出させた。反
 応は3時間で終了し、次いで圧力を20mmHgまで減
 じ、メタクリル酸メチルを留出せしめ、更に圧力
 10mmHg、分留塔塔頂温度52～65℃で、メタクリ
 ル酸ジメチルアミノエチルエステルを留出させた。
 得られたメタクリル酸ジメチルアミノエチルエス
 テルは226.5gで純度は99.8%であった。収率は仕
 込みジメチルアミノエタノール基準で96%であっ
 た。

実施例-2～3

実施例-1と同じ装置を使用し、同様な方法で
 仕込み及び添加のメタクリル酸メチルの量を変え
 て行った。結果を表-1に示す。

表-1

	実施例-2	実施例-3
仕込みメタクリル酸メチル (g)	270.3 (2.7mol)	60.1 (0.6mol)
添加メタクリル酸メチル (g)	30.0	240.2
反応時間 (hr)	4.5	5
メタクリル酸ジメチルアミノエチルエステル 収量 (g)	207.5	221.7
メタクリル酸ジメチルアミノエチルエステル 純度 (%)	99.7	99.8
ジメチルアミノエタノール基準 収率 (%)	88	94

比較例-1～2

実施例-1と同じ装置を用い、仕込み以外にメ
 タクリル酸メチルを添加しなかった場合との比較
 を、表-2及び第1図に示す。

尚、アミノアルコールの転化率Cは、

A = 仕込みアミノアルコール (mol)

B = 未反応アミノアルコール (mol)

$C = ((A - B) / A) \times 100$ (%)

から求めた。

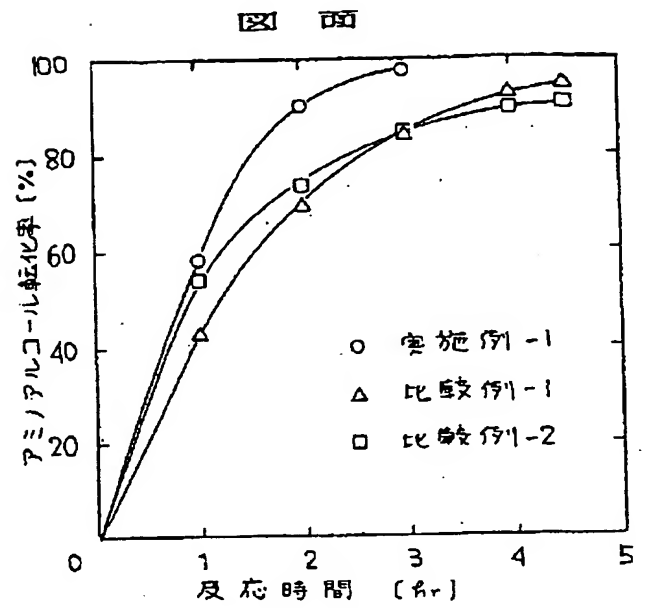
表-2

	実施例-1	比較例-1	比較例-2
仕込みメタクリル酸メチル (g)	225.2 (2.25mol)	300.3 (3.0mol)	225.2 (2.25mol)
添加メタクリル酸メチル (g)	75.1 (0.75mol)		
使用メタクリル酸メチル (g)	300.3 (3.0mol)	300.3 (3.0mol)	225.2 (2.25mol)
使用触媒量 (g)	1.1	1.6	1.6
反応時間 (hr)	3	4.5	4.5
メタクリル酸ジメチルアミノエチルエステル 収量 (g)	226.5	217.0	207.9
メタクリル酸ジメチルアミノエチルエステル 純度 (%)	99.8	99.8	99.7
ジメチルアミノエタノール基準 収率 (%)	96	92	88

4. 図面の簡単な説明

第1図はアミノアルコールの転化率の経時変化を示す図である。

特許出願人 三井東圧化学株式会社



第1図

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第2区分
 【発行日】平成6年(1994)2月8日

【公開番号】特開昭63-115850
 【公開日】昭和63年(1988)5月20日
 【年通号数】公開特許公報63-1159
 【出願番号】特願昭61-258393
 【国際特許分類第5版】

C07C 219/08 7457-4H
 213/06 7457-4H

手続補正書 (自発)

平成5年4月2日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第258393号

2. 発明の名称

アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルアミ
 ノアルキルエステルの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 100

住所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

名称 (312) 三井東圧化学株式会社

代表者 沢 村 治 夫

電話 03-3592-4394

4. 補正により増加する発明の数 零

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第5頁第14行目に

「 $\text{—CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ 」

とあるのを

「 $\text{—CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ 」

と訂正する。

(2) 明細書第7頁下から第4行目に「3.5～7時間」

とあるのを「2.5～7時間」と訂正する。

(3) 明細書第10頁第6行目に「アルキルアミノエス

テル」とあるのを「アルキルアミノアルキルエス

テル」と訂正する。